

07.08.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 29 AUG 2003

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2003年 3月27日

出 願 番 号

Application Number:

特願2003-087950

[ST.10/C]:

[JP2003-087950]

出 願 人

Applicant(s):

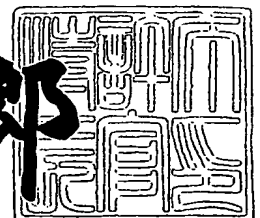
新日本製鐵株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月 4日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3043400

【書類名】 特許願

【整理番号】 1033581

【提出日】 平成15年 3月27日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 B32B 15/00
C09D183/00

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術
開発本部内

【氏名】 山田 紀子

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術
開発本部内

【氏名】 濱田 健

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術
開発本部内

【氏名】 久保 祐治

【特許出願人】

【識別番号】 000006655

【氏名又は名称】 新日本製鐵株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077517

【弁理士】

【氏名又は名称】 石田 敬

【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】

【識別番号】 100092624

【弁理士】

【氏名又は名称】 鶴田 準一

【選任した代理人】

【識別番号】 100087413

【弁理士】

【氏名又は名称】 古賀 哲次

【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0018106

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリカ系膜で被覆されたステンレス箔

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シロキサン結合を主体とする複数の無機ポリマー膜で被覆されたステンレス箔であって、前記各無機ポリマー膜を構成するSiの少なくとも一部が有機基又は水素の一方又は双方と化学結合しており、前記無機ポリマー膜の隣接した膜の組成が異なることを特徴とするシリカ系膜で被覆されたステンレス箔。

【請求項2】 前記複数の無機ポリマー膜の内、最上部の無機ポリマー膜が SiO_2 を主体とする膜である請求項1記載のシリカ系膜で被覆されたステンレス箔。

【請求項3】 前記最上部の無機ポリマー膜が SiO_2 膜である請求項2記載のシリカ系膜で被覆されたステンレス箔。

【請求項4】 前記最上部の無機ポリマー膜を構成するSiの少なくとも一部が水素と結合している請求項2記載のシリカ系膜で被覆されたステンレス箔。

【請求項5】 前記最上部の無機ポリマー膜のH/Siのモル比が1.0以下である請求項4記載のシリカ系膜で被覆されたステンレス箔。

【請求項6】 前記複数の無機ポリマー膜の内、最下部の無機ポリマー膜を構成するSiの少なくとも一部が炭素数1～4のアルキル基と結合している請求項1記載のシリカ系膜で被覆されたステンレス箔。

【請求項7】 前記アルキル基がメチル基である請求項6記載のシリカ系膜で被覆されたステンレス箔。

【請求項8】 前記最下部の無機ポリマー膜のメチル基/Siのモル比が0.2以上1.0以下である請求項7記載のシリカ系膜で被覆されたステンレス箔。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、複数層からなるシリカ系薄膜で被覆したステンレス箔に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

電気絶縁性基板材料は、IC基板、センサー基板、太陽電池基板、電極基板等に使用され、電子・電気産業に欠かせない材料である。近年、最終製品の小型化・軽量化に伴って、薄く、軽く、加工性の良い電気絶縁性基板材料が求められるようになってきている。

【0003】

例えば、可とう性のある薄膜太陽電池では、ガラス等の支持基板の上にポリイミド等の樹脂を塗布し、これを硬化させた上に、アモルファス太陽電池の各層を積層し、最後に水中に浸漬して、支持基板から樹脂と共にアモルファス太陽電池の層を剥離させることが行われている。一般的に用いられているポリイミドの場合、イミド化反応を完全に進ませた膜にすると、支持基板からの剥離が困難になる。低温で熱処理すると剥離は簡単になるが、イミド化が不十分になるため、アモルファスシリコンの形成時にアウトガスが発生して、アモルファスシリコンの膜質を劣化させたり、吸水性が高くなり、信頼性が低下したりする。このように、剥離タイプは、剥離性と信頼性が表裏一体になっており、実用上の大きな課題になっている。

【0004】

可とう性薄膜太陽電池のもう一つのタイプとして、金属箔の上に絶縁性の高いポリイミド塗料等の有機樹脂塗料を塗布したものを使用する例がある(特開2001-127323号公報)。しかしながら、有機樹脂は太陽電池セル形成時の200～350℃の熱処理で劣化するものが多い。ポリイミドのように耐熱性が高い有機樹脂の場合でも、熱膨張係数が無機材料に比べて大きいため、冷却時、形成した太陽電池セルにクラック等を生じさせて、発電効率を低下させる。このため、シリコン系の可とう性のある薄膜太陽電池では、耐熱性が高く、熱膨張係数が小さい絶縁材料で被覆した金属箔が望まれている。絶縁性としては、太陽電池基板等の場合 10^{-12} Ω・cm²オーダーである。

【0005】

また、発電効率が高いことで知られる化合物半導体薄膜系の太陽電池において

も、近年、大面積化、低コスト化が望まれており、ロール・トゥ・ロール方式に適したステンレス箔上にセルを形成することが検討されている(太陽光発電技術検討会資料、p5～6、平成14年6月7日)。太陽電池のセルを集積して各ユニットセルを直列接続するには、ステンレス箔上に絶縁膜を形成し、その上に下部電極を成膜して、Cu-In-Ga-Se系等の半導体膜を積層することになる。ここで求められる絶縁膜の特性であるが、半導体膜の作製時には500～600℃に基板温度を上げて蒸着をしたり、スパッタ後に500～600℃で熱処理を行ったりする必要があるので、高耐熱性が必要である。ステンレス鋼板の上にプラズマCVDにより SiO_2 、 SiN 等のセラミックスを成膜した材料(特開平6-306611号公報)や、ステンレス箔の上に TiN 、 TiC 、 TiO_x 等のセラミックスをイオンプレーティングで成膜した材料(特開平6-322516号公報)が開示されている。しかし、絶縁膜がセラミックス膜、即ち無機材料である場合、耐熱性は優れているが可とう性が十分でないため、可とう性を有する基材の上に成膜した場合、基材上のセラミックス膜にクラックが発生し易く、これが原因で絶縁性が保持されない等の問題が生じると共に、クラックの発生部位に生じる応力が原因で、膜がステンレス箔から剥離することさえあった。また、ゾルゲル法等の成膜方法では、厚膜化に伴うクラックの発生のため、太陽電池基板に要求される $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ の絶縁性を確保するのに必要な膜厚が得られないことも多い。一方、ポリイミド等の有機樹脂系の絶縁膜では耐熱性が全く足りない。さらに、化合物半導体系の太陽電池では、下部電極として通常Mo金属が用いられているが、Moは熱膨張係数の大きい有機系材料との密着性が極めて悪いという問題があった。

【0006】

【特許文献1】

特開2001-127323号公報

【特許文献2】

特開平6-306611号公報

【特許文献3】

特開平6-322516号公報

【非特許文献1】

太陽光発電技術検討会資料、p 5～6、平14. 6. 7

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、耐熱性、 $1\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ オーダーの絶縁性、デバイス層との密着性を兼ね備えさせるために、複数のシリカ系膜で被覆されたステンレス箔を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記目的を達成するために、以下のような手段を用いる。

- (1) シロキサン結合を主体とする複数の無機ポリマー膜で被覆されたステンレス箔であって、前記各無機ポリマー膜を構成するSiの少なくとも一部が有機基又は水素の一方又は双方と化学結合しており、前記無機ポリマー膜の隣接した膜の組成が異なることを特徴とするシリカ系膜で被覆されたステンレス箔。
- (2) 前記複数の無機ポリマー膜の内、最上部の無機ポリマー膜が SiO_2 を主体とする膜である(1)記載のシリカ系膜で被覆されたステンレス箔。
- (3) 前記最上部の無機ポリマー膜が SiO_2 膜である(2)記載のシリカ系膜で被覆されたステンレス箔。
- (4) 前記最上部の無機ポリマー膜を構成するSiの少なくとも一部が水素と結合している(2)記載のシリカ系膜で被覆されたステンレス箔。
- (5) 前記最上部の無機ポリマー膜のH/Siのモル比が1.0以下である(4)記載のシリカ系膜で被覆されたステンレス箔。
- (6) 前記複数の無機ポリマー膜の内、最下部の無機ポリマー膜を構成するSiの少なくとも一部が炭素数1～4のアルキル基と結合している(1)記載のシリカ系膜で被覆されたステンレス箔。
- (7) 前記アルキル基がメチル基である(6)記載のシリカ系膜で被覆されたステンレス箔。
- (8) 前記最下部の無機ポリマー膜のメチル基/Siのモル比が0.2以上1.0以下である(7)記載のシリカ系膜で被覆されたステンレス箔。

【0009】

【発明の実施の形態】

無機ポリマーは、M(金属又は半金属)-O(酸素)-Mの無機結合で主骨格が構成されているポリマーである。特に、MがSiの場合は、シロキサン結合と呼ばれる。すべてのMがSiであって、そのSiが4配位の SiO_4 の4面体ユニットを構成している場合、無機ポリマーは SiO_2 ガラスになる。Siは、Cと同様に、 Si-CH_3 、 $\text{Si-C}_6\text{H}_5$ 、 Si-H のように、Siが直接、有機基やH(水素)と化学結合することができる。Siの4つの結合手の内、1個だけSi-R(Rは有機基又はH)結合を形成し、残りの3個はSi-OであるSiでシロキサン結合が形成された場合は、シルセスキオキサンと呼ばれる無機ポリマーとなる。Siの4つの結合手の内、2個がSi-R結合を形成し、残りの2個がSi-Oである場合は、シリコンオイル等に見られる直鎖状のポリマーとなる。本発明においては、無機ポリマーの一部又は全てが、前述のようなSiの4つの結合手の内、1個又は2個がSi-R結合が形成されているSiであることができる。シロキサン結合以外のM-O結合を含んでもよく、MとしてB、Al、Ti、Zr、Nb、Ta、W、P等が挙げられる。Si-O結合とM-O結合の和に対するM-O結合の割合は、10%以内であることが望ましい。B、Al、Ti、Zr、Nb、Ta、W、P等のSi以外の成分は、Si-O結合の生成を促進する効果がある。しかしながら、10%を超えた場合、Mそのものの水酸化物、酸化物の微粒子の凝集体ができてしまう恐れがある。無機ポリマーの組成は、目的によって任意に選んで組み合わせることができる。

【0010】

太陽電池等の基板として使われる場合は、絶縁性とデバイス層との密着性が要求される。最上部の無機ポリマー膜は、その上に積層するデバイス層との密着性に優れる組成を選ぶことが好ましい。このためには、最上部の無機ポリマー膜とデバイス層の熱膨張係数を近くすることが重要である。一般に、デバイス層は、無機系の半導体組成であるので、無機ポリマー膜に含まれる有機基をできるだけ減らして SiO_2 に近づけること、又は、Siと化学結合する成分として水素を選択することが好ましい。このような組成にした最上部の無機ポリマー層は、熱膨張係数は小さくなるが、硬く、ポリマー硬化時にクラックを発生しやすいため、 $0.5\mu\text{m}$ より薄い膜厚しか得られない。一般に、ステンレス箔は、平均的な表面粗さが $0.1\mu\text{m}$ 以下であっても、母材の介在物に起因する局所的に激しい凹凸を有する

ので、 $0.5\mu\text{m}$ より薄い場合は、局所的な凸部が被覆されず、絶縁性が確保できない。したがって、無機ポリマー膜に含まれる有機基をできるだけ減らして、 SiO_2 に近づけた膜や SiO_2 膜そのもの、又は、Siと化学結合する成分としてHを選択した膜の一層だけでは、十分な絶縁性が得られない。

【0011】

最上部の無機ポリマーが、無機ポリマーを構成するSiの一部又は全てがHと結合している場合、Siに対するHのモル比は1.0以下であることが望ましい。この比が1.0より大きい場合は、最上部の膜が柔らかく、疵等の欠陥が入りやすくなるため、好ましくない。この比が0の場合は、 SiO_2 膜そのものとなる。

【0012】

最下部の無機ポリマー膜は、絶縁性確保のために厚膜化が容易な組成を選ぶことが効果的である。好ましい膜厚範囲は、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下である。 $0.5\mu\text{m}$ より薄い場合は、前述したように基板の局所的な凸部が被覆されず、絶縁が確保できない。また、 $5\mu\text{m}$ より厚くすると、ポリマー硬化時の体積収縮が大きくなるため、無機ポリマー膜にクラックが発生し易くなる。厚膜化が容易な組成とは、例えば、Siに化学結合しているRが嵩高いアルキル基で、Siに対するRのモル比が高いものが挙げられる。このような組成のポリマー膜は有機成分が多いため、熱膨張係数が高くなり、その上に積層するデバイス層との熱膨張係数差が大きくなる。このため、製造プロセス中にデバイス層にクラックを誘発し、歩留まりが低下する。したがって、デバイス層との密着が良好な組成の最上部膜と厚膜化が容易な最下部膜と組み合わせることによって、デバイス層との密着性と絶縁性を両立させることができる。

【0013】

最上部と最下部の層の間に、最上部と最下部の層の中間の熱膨張係数を有する第3層を挟み込んで、密着性を向上させることもできる。第3層の膜厚としては、 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下が望ましい。 $0.2\mu\text{m}$ より薄い場合、第3層を入れて密着性を改善する効果が見られない。 $5.0\mu\text{m}$ より厚い場合、ポリマー成膜時の体積収縮によるクラックが発生し易くなる。さらに、第4層、第5層を挿入することも可能であるが、全体としての膜厚は $10\mu\text{m}$ 以下にすることが望ましい。膜厚が $10\mu\text{m}$ を

超えると、ポリマー層からの脱ガス成分が大きくなるため、デバイス層に悪影響を及ぼす恐れがある。

【0014】

特に、下部の無機ポリマー膜は、無機ポリマーを構成するSiの少なくとも一部が炭素数1以上4以下のアルキル基と結合している場合、耐熱性と厚膜の成膜が両立する。炭素数が4を超えたアルキル基の場合は、著しく耐熱性が低くなり、シリコン系の太陽電池セル形成時の200℃程度の熱処理でも熱分解するため、200℃未満の低温プロセスで作製可能なデバイス等に用途が限定される。アルキル基以外の有機基の場合も、耐熱性と厚膜の成膜の両立が困難である。例えば、フェニル基では耐熱が高いが剛直な構造になるため厚膜化が難しいし、エポキシ基では厚膜化は可能でも200℃の耐熱性が得られない。炭素数1以上4以下のアルキル基がメチル基の場合は、特に400～600℃以上の耐熱性があるので好ましい。メチル基/Siのモル比は0.2以上1.0以下であることが特に好ましい。この比が0.2より小さい場合は、無機ポリマー膜が硬くなるため、絶縁性を確保するだけの膜厚が得られない。この比が1.0より大きい場合は、膜が柔らかくなるため、最下部の膜を傷つけることなく上部の膜を形成することが困難になる。

【0015】

本発明のシリカ系膜で被覆されたステンレス箔は、オルガノアルコキシシラン、テトラアルコキシシラン、トリアルコキシシランを出発原料として、加水分解して調製した複数のゾルをステンレス箔上に重ね塗りすることによって作製することができる。オルガノアルコキシシランとしては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、ジメトキシジメチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。テトラアルコキシシランとし

ては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等が挙げられる。トリアルコキシシランとしては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン等が挙げられる。ゾルの調製には、出発原料として、これらの中から単独又は2種以上を選んで用いる。

【0016】

溶質となる出発原料を均一に分散、溶解できる有機溶媒中で、加水分解を行い、ゾルを調製することができる。有機溶媒として、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等の各種アルコール、アセトン、トルエン、キシレン等を用いることができる。加水分解後、溶媒として用いた、あるいは加水分解で生成したアルコール等を常圧あるいは減圧下で留去して塗布してもよい。作製したゾルは、必要な膜厚等に応じて有機溶媒又は水で希釈して用いてもよい。通常1回のコーティングで得られる膜厚が、 $0.2\sim 2\mu\text{m}$ 程度になるように希釈する。

【0017】

加水分解は、出発原料中の全アルコキシ基のモル数に対して0.5～2倍の水を添加して行う。必要に応じて加水分解の触媒として酸を添加してもよい。酸としては、無機酸、有機酸とも使用可能である。また、B、Al、Ti、Zr、Nb、Ta、W、P等のアルコキシドをSiのアルコキシドの加水分解触媒として用いることもできる。Al、Ti、Zr、Nb、Ta、Wの金属アルコキシドは、いずれもアルコキシシランに比べて反応性が高いため、アルコキシ基の一部を β -ジケトン、 β -ケトエステル、アルカノールアミン、アルキルアルカノールアミン、有機酸等で置換したアルコキシド誘導体を使用してもよい。調製したゾルには、ポリジメチルシロキサン等のシリコンオイルや無機粒子を添加することができる。

【0018】

ステンレス箔へのコーティングは、バーコート法、ロールコート法、スプレーコート法、ディップコート法、スピncコート法等で行うことができる。特に、ステンレス箔がコイル形状の場合は、オフセット方式又はグラビア方式によるロールコートで塗布することが連続処理が容易で好ましい。塗布後の乾燥は、板温が $100\sim 250^{\circ}\text{C}$ で0.5～3分行うことが好ましい。2層目の成膜は、最下部の膜の乾燥

処理後に行うことが好ましい。2層目の塗布後の乾燥も、板温が100～250℃で0.5～3分行うことが好ましい。3層以上重ね塗りを行う場合は、このプロセスを繰り返す。ステンレス箔に対して、特に前処理を行わなくても良好な密着性を示すが、必要に応じて、塗布前に前処理を行うこともできる。代表的な前処理としては、酸洗、アルカリ脱脂、クロメート等の化成処理、研削、研磨、ブラスト処理等があり、必要に応じて、これらを単独もしくは組み合わせて行うことができる。

【0019】

ステンレス箔材としては、フェライト系ステンレス箔、マルテンサイト系ステンレス箔、オーステナイト系ステンレス箔等が挙げられる。ステンレス箔の厚さとしては100～10 μ mのものが挙げられる。ステンレス箔の表面は、ブライトアニール、バフ研磨等の表面処理を施してあってもよい。

【0020】

【実施例】

本発明のシリカ系膜で被覆されたステンレス箔を、以下の実施例によって具体的に説明する。

【0021】

(実施例1)

メチルトリエトキシシラン0.5モル、テトラメトキシシラン0.5モルを2-エトキシエタノール3モル中に分散させる。酢酸0.08モルを触媒とし、水2モルを加えて、加水分解することにより、ゾルAを調製した。トリエトキシシラン0.5モル、テトラメトキシシラン0.5モルを2-エトキシエタノール6モル中に分散させる。酢酸0.02モルを触媒とし、水2モルを加えて、加水分解することにより、ゾルBを調製した。

【0022】

マイクログラビア方式の塗工機を用い、厚さ70 μ m、幅150mm、長さ100mのSUS304のブライトアニール処理を施したステンレス箔(表面粗さ $R_a=0.03\mu$ m)に、直径2cmのグラビアロールを用いて、調製したゾルAを塗工した。グラビアロールのセル容積は10cm³、転移率は0.33であった。塗工後、ステンレス箔を170℃の乾燥炉

に搬送し、1分で通過させ、巻き取りを行った。次に、最上部膜として、直径2cm、セル容積は 18cm^3 、転移率は0.33のグラビアロールを用いてゾルBを塗工した。塗工後、ステンレス箔を 170°C の乾燥炉に搬送し、1分で通過させ、 350°C の加熱炉で2分の熱処理を施し、巻き取りを行った。下部膜は $0.8\mu\text{m}$ 、上部膜は $0.3\mu\text{m}$ の膜厚であった。

【 0 0 2 3 】

被覆膜の絶縁抵抗は、電極面積 1cm^2 の白金電極を10個形成し、電極表面とステンレス箔裏面間に5Vの電圧をかけて、面積抵抗が $1\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上の個数で調べたところ、絶縁達成電極は10個で良好であった。

【 0 0 2 4 】

耐熱性は、シリカ系膜で被覆されたステンレス箔を真空中 400°C 30分の熱処理を行った後に、碁盤目試験により行った。石英板上に固定したシリカ系膜で被覆されたステンレス箔にカッターで $1\text{mm} \times 1\text{mm} \times 100$ 個の碁盤目の傷を入れ傷を入れた部分にスコッチテープを貼って剥がして、100個の碁盤目の内で剥がれずに残っている個数を $N(100)$ としたとき、 $N(100)=100$ で良好であった。

【 0 0 2 5 】

デバイス層との密着性は、熱膨張係数の小さいMoをスパッタにより成膜し、前記と同様の碁盤目試験の評価を行った。 $N(100)=95$ で良好であった。

【 0 0 2 6 】

(実施例2)

メチルトリエトキシシラン1モルをエタノール6モル中に分散させる。酢酸0.08モルを触媒とし、水3モルを加えて、加水分解することにより、ゾルCを調製した。テトラメトキシシラン1モルをエタノール6モル中に分散させる。酢酸0.02モルを触媒とし、水3モルを加えて、加水分解することにより、ゾルDを調製した。

【 0 0 2 7 】

厚さ $60\mu\text{m}$ 、 100mm 角のSUS430のブライトアニール処理を施したステンレス箔(表面粗さ $R_a=0.03\mu\text{m}$)に、パーコータ#10を用いて、ゾルCを塗布し、 200°C のオーブンで1分乾燥した。その上に、ディップコータで引上げ速度 2mm/sec でゾルDを塗布し、 200°C のオーブンで1分乾燥した。さらに、 400°C の電気炉で窒素中30分

の熱処理を行った。下部膜は $1.3\mu\text{m}$ 、上部膜は $0.5\mu\text{m}$ の膜厚であった。

【 0 0 2 8 】

実施例1と同様の評価を行った。

【 0 0 2 9 】

被覆膜の絶縁抵抗は、絶縁達成電極は10個で良好であった。

【 0 0 3 0 】

シリカ系膜で被覆されたステンレス箔を真空中 400°C 30分の熱処理を行った後の碁盤目試験の結果は $N(100)=100$ で、耐熱性は良好であった。

【 0 0 3 1 】

スパッタ成膜したMoの碁盤目試験の結果は $N(100)=90$ で良好であった。

【 0 0 3 2 】

(実施例3)

メチルトリメトキシシラン0.2モル、テトラメトキシシラン0.8モルを2-エトキシエタノール3モル中に分散させる。酢酸0.08モルを触媒とし、水2モルを加えて、加水分解することによりゾルを調製し、質量平均分子量800のポリジメチルシロキサンを0.01モル添加し、ゾルEを調製した。トリエトキシシラン0.2モル、テトラメトキシシラン0.8モルを2-エトキシエタノール6モル中に分散させる。酢酸0.02モルとテトラエトキシチタン0.02モルを触媒とし、水2モルを加えて加水分解することにより、ゾルFを調製した。

【 0 0 3 3 】

厚さ $100\mu\text{m}$ 、 100mm 角のSUS430のパフ研磨を施したステンレス箔(表面粗さ $R_a=0.02\mu\text{m}$)に、パーコータ#14を用いて、ゾルEを塗布し、 200°C のオーブンで1分乾燥した。その上に、ディップコータで引上げ速度 2mm/sec でゾルFを塗布し、 200°C のオーブンで1分乾燥した。さらに、 400°C の電気炉で窒素中30分の熱処理を行った。下部膜は $3.0\mu\text{m}$ 、上部膜は $0.5\mu\text{m}$ の膜厚であった。

【 0 0 3 4 】

被覆膜の絶縁抵抗は、絶縁達成電極は10個で良好であった。

【 0 0 3 5 】

シリカ系膜で被覆されたステンレス箔を真空中 400°C 30分の熱処理を行った後

の碁盤目試験の結果は $N(100)=95$ で、耐熱性は良好であった。

【 0 0 3 6 】

スパッタ成膜したMoの碁盤目試験の結果は $N(100)=90$ で良好であった。

【 0 0 3 7 】

(比較例1)

厚さ $70\mu\text{m}$ 、 100mm 角のSUS304のブライトアニール処理を施したステンレス箔(表面粗さ $R_a=0.03\mu\text{m}$)に、パーコータ#7を用いて、実施例1で調製したゾルAを塗布し、 200°C のオーブンで1分乾燥し、 400°C の電気炉で窒素中30分の熱処理を行った。膜厚は $1.2\mu\text{m}$ であった。

【 0 0 3 8 】

被覆膜の絶縁抵抗は、絶縁達成電極は10個で良好であった。

【 0 0 3 9 】

シリカ系膜で被覆されたステンレス箔を真空中 400°C 30分の熱処理を行った後の碁盤目試験の結果は $N(100)=95$ で、耐熱性は良好であった。

【 0 0 4 0 】

スパッタ成膜したMoは、真空チャンバーから出した直後に剥離し、デバイス層との密着性が悪いことが示唆された。

【 0 0 4 1 】

(比較例2)

厚さ $70\mu\text{m}$ 、 100mm 角のSUS304のブライトアニール処理を施したステンレス箔(表面粗さ $R_a=0.03\mu\text{m}$)に、パーコータ#3を用いて、実施例1で調製したゾルBを塗布し、 200°C のオーブンで1分乾燥し、 400°C の電気炉で窒素中30分の熱処理を行った。膜厚は $0.4\mu\text{m}$ であった。

【 0 0 4 2 】

被覆膜の絶縁抵抗は、絶縁達成電極が1個で不良であった。

【 0 0 4 3 】

シリカ系膜で被覆されたステンレス箔を真空中 400°C 30分の熱処理を行った後の碁盤目試験の結果は $N(100)=100$ で、耐熱性は良好であった。

【 0 0 4 4 】

スパッタ成膜したMoの碁盤目試験の結果はN(100)=90で良好であった。

【 0 0 4 5 】

【発明の効果】

本発明によれば、複数層のシリカ膜で被覆されたステンレス箔が得られ、太陽電池をはじめ各種電気・電子部品用に軽量で可とう性を備えた絶縁基板を提供することができる。本発明のステンレス箔は、絶縁性、耐熱性、デバイス層との密着性に優れていることから、特に、デバイス作製中に400℃以上の高温処理プロセスが入る場合に有効である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、耐熱性、 $1\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ オーダーの絶縁性、デバイス層との密着性を兼ね備えさせるために、複数のシリカ系膜で被覆されたステンレスを提供する。

【解決手段】 シロキサン結合を主体とする複数の無機ポリマー膜で被覆されたステンレス箔であって、前記各無機ポリマー膜を構成するSiの少なくとも一部が有機基又は水素の一方又は双方と化学結合しており、前記無機ポリマー膜の隣接した膜の組成が異なることを特徴とするシリカ系膜で被覆されたステンレスである。

【選択図】 なし

特2003-087950

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006655]

1. 変更年月日 1990年 8月10日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

氏 名 新日本製鐵株式会社